

Über die chemischen Wirkungen
des Ultraschalles
auf wässrige Lösungen

Otto Buchner

1960

ÜBER DIE CHEMISCHEN WIRKUNGEN DES ULTRASCHALLES

AUF WÄSSRIGE LÖSUNGEN

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Otto Buchner

aus München

im April 1960

Berichterstatter: Prof. Dr. Walther G e r l a c h

Promotion: 25. Mai 1960



I n h a l t

I.	Zusammenfassung	1
II.	Physikalische Grundlagen und Aufgabenstellung..	3
III.	Sonochemische Wirkungen bei Beschallung wäßriger Lösungen von Dichlorphenol-Indophenol und Metanilgelb	8
	A. Versuchsanordnung	8
	B. Begasung des Wassers	10
	C. Optik	11
	D. Die Farbstoffe	12
	E. Sonochemie	14
	F. Meßergebnisse und deren chemische Deu- tung	14
IV.	Abhängigkeit der sonochemischen Wirkungen von der Intensität des Ultraschalls	24
V.	Abhängigkeit der sonochemischen Wirkungen vom Gasgehalt der beschallten Lösung	26
VI.	Sonochemische Wirkungen bei Beschallung von Wasser - Alkohol - Gemischen	27
VII.	Sonochemische Wirkungen bei Beschallung wäßriger Lösungen von Chinon und Hydrochinon	30
	A. Chinon	31
	B. Hydrochinon	35

VIII. Chemische Wirkungen bei Vernebelung	36
A. Metanilgelb	41
B. Dichlorphenol-Indophenol	44
C. Messung der Tröpfchengröße	45
IX. Literaturhinweise	48

I. Zusammenfassung

Die bekannten Oxydations- und Reduktionswirkungen des Ultraschalles werden allgemein diskutiert und hypothetisch auf die primäre Spaltung von Wassermolekülen zurückgeführt. Die Spaltprodukte H und OH sind demnach für die anderen, sekundären chemischen Wirkungen verantwortlich.

Zur Erfassung dieser sekundären Wirkungen des Ultraschalles in wäßrigen Lösungen wird eine Methode angegeben, mit deren Hilfe das Entstehen chemischer Reaktionsprodukte bei Beschallung im stehenden Ultraschall-Wellenfeld schnell und laufend in Abhängigkeit von Beschallungsdauer, Schallintensität und gelöster Gasart festgestellt werden kann.

Eine Apparatur zur restlosen Entgasung und anschließenden Begasung des Wassers mit einer gewünschten Gasart wird geschildert.

Als Indikatoren für die entstandenen Reaktionsprodukte werden bestimmte organische Farbstoffe in dem zu beschallenden Wasser gelöst, deren chemische Veränderung optisch festgestellt wird.

Versuche mit komplizierten organischen Farbstoffen (Dichlorphenol-Indophenol und Metanilgelb) dienen zur gleichzeitigen qualitativen Erfassung mehrerer chemischer Wirkungen des Ultraschalles. Es können gleichzeitig Oxydationen, Reduktionen und Entstehung von Säure nachgewiesen werden. Durch Beschallung hervorgerufene Reduktionen wurden bisher außerordentlich selten beobachtet.

Zur Erfassung einzelner Oxydationen bzw. Reduktionen führen Versuche mit Chinon bzw. Hydrochinon. Diese Versuchsreihen bestätigen, daß sowohl Oxydations- als auch Reduktionsmittel bei Beschallung wäßriger Lösungen gebildet werden.

Die Ausbeute der beobachteten Effekte ist über einer Schwellenintensität von 2 Watt/cm^2 der Schallintensität bis zur beobachteten Maximalintensität von 5 Watt/cm^2 proportional.

Versuche, bei welchen die Lösungen nach längerer Beschallungsdauer von neuem mit Gas gesättigt werden, zeigen, daß die Ausbeute der Effekte in wäßrigen Lösungen vom Gasgehalt abhängt.

Bei Wasser - Alkohol - Gemischen können jedoch auch in völlig gasfreien Lösungen sonochemische Wirkungen erzielt werden. Beim Molekühlzahlverhältnis Alkohol : Wasser wie 1 : 6 wird ein relatives Maximum der sonochemischen Wirkung beobachtet, was mit einer besonderen quasikristallinen Struktur des Gemisches in Zusammenhang gebracht werden kann.

Durch Vernebeln wäßriger Lösungen mittels Ultraschall können auf rein mechanischem Wege den sonochemischen Wirkungen ähnliche Effekte erzielt werden. Diese Effekte sind durch eine Hypothese von W e y l und M a r b o e zu erklären. Die pro Kubikzentimeter vernebelter Flüssigkeit gebildete Oberfläche wird durch Messung der Tröpfchengrößen des Nebels bestimmt.

II. Physikalische Grundlagen und Aufgabenstellung

In den vergangenen dreißig Jahren ist eine große Anzahl von Versuchen unternommen worden, in den verschiedenartigsten Flüssigkeiten und Lösungen durch Einwirkung von Ultraschall chemische Veränderungen hervorzurufen ("Sonochemische Wirkungen"). Es sind dabei in erster Linie immer wieder Oxydationen und Reduktionen der beschallten Reagenzien beobachtet worden.

Diese Art der chemischen Wirksamkeit des Ultraschalles soll in dieser Arbeit näher untersucht werden.

Bei dem Versuch, die Oxydations- und Reduktionswirkungen von Ultraschall zu erklären, stößt man zunächst auf eine verwirrende Vielfalt von Meßergebnissen und sich teilweise widersprechenden Deutungsversuchen.

Jedoch können auf Grund aller bekannten Versuche drei Tatsachen als völlig sicher angenommen werden:

1. Ultraschall ruft ausschließlich in wäßrigen Lösungen Oxydations- und Reduktionswirkungen hervor.
2. Ultraschall erzeugt in vielen Flüssigkeiten eine sogenannte Sonolumineszenz. Bei einigen Flüssigkeiten ist diese Leuchterscheinung sogar wesentlich stärker als bei Wasser.

3. Sowohl Oxydationen und Reduktionen als auch Sonolumineszenz sind gebunden an das Auftreten von Kavitation in der beschallten Flüssigkeit.

Eine von F r e n k e l ¹⁾ stammende Hypothese sucht die geschilderten Phänomene physikalisch zu deuten. Nach ihr entstehen beim raschen Aufreißen von Flüssigkeiten linsenförmige Kavitationshohlräume, deren gegenüberliegende Wände wegen der Nicht-Gleichverteilung der in der Flüssigkeit befindlichen Ladungsträger im Augenblick des Aufreißens Ladungen entgegengesetzten Vorzeichens tragen. In die entstandenen Hohlräume strömen gelöste Gase und Dampf der Flüssigkeit ein. Die Theorie ergibt, daß die auftretenden Feldstärken ausreichen, um elektrische Entladungen in den Kavitationshohlräumen auszulösen.

Mit dieser Hypothese ist das Auftreten von Sonolumineszenz zu erklären.

Zur Erklärung der Oxydations- und Reduktionswirkungen ist jedoch noch ein weiterer Mechanismus aufzusuchen, durch welchen Oxydations- und Reduktionsmittel erzeugt werden. Da die chemischen Effekte nur in Gegenwart von Wasser auftreten, liegt es nahe, eine Aufspaltung von O-H-Bindungen beim Wasser als primäre Wirkung des Ultraschalles anzunehmen.

Für eine solche Aufspaltung von Wassermolekülen in chemisch wirksame H- und OH-Radikale kann es verschiedene Ursachen

1) Frenkel, J., Acta physicochemica (USSR), 12 (1940), 317.

geben. F r e n k e l ¹⁾, P r u d h o m m e ²⁾ u. a. nehmen an, daß Wassermoleküle das von den Kavitationshöhlen infolge der elektrischen Durchschläge nachgewiesenermaßen ausstrahlende UV-Licht von etwa 180 - 200 m μ Wellenlänge absorbieren und dadurch dissoziieren.

Eine andere, von W e y l und M a r b o e ³⁾⁴⁾ aufgestellte Hypothese sucht die Entstehung von chemisch wirksamen Reagenzien durch mechanisches Zerreißen der Wasserstruktur zu erklären. Das quasikristalline Gefüge der Wassermoleküle soll danach bei sehr raschem Aufreißen nicht nur an Fehlstellen auseinanderbrechen, sondern es sollen dabei sowohl Wasserstoffbrücken wie auch echte O-H-Bindungen zerissen werden. Es ist denkbar, daß durch das Zerreißen echter Bindungen neben H⁺- und OH⁻-Ionen auch ungeladene, chemisch reaktive H- und OH-Radikale entstehen. Wir werden auf die mögliche Nachprüfung dieser Hypothese unten in Kapitel VII näher eingehen.

Der Stand der Wissenschaft ließ es wünschenswert erscheinen, eine Methode zu entwickeln, mit deren Hilfe die chemische Veränderung wäßriger Lösungen bei Beschallung schnell und laufend in Abhängigkeit von Beschallungsdauer, Schallintensität und Gasgehalt der Lösung festgestellt werden kann.

2) Prudhomme, R.O. und Grabar, P., Journal Chimie Physique 46 (1949), 323.

3) Marboe, E.Ch., Chemical and Engineering News 27 (1949), 31, 2198.

4) Weyl, W.A. und Marboe, E.Chr., Research 2 (1949), 19.

Es bot sich ein Verfahren an, bei welchem wäßrige Lösungen von Farbstoffen dem Ultraschall im stehenden Schallwellenfeld ausgesetzt wurden. Vor und während der Beschallung wurden in bestimmten Zeitabständen der Lösung Meßproben entnommen und deren Extinktion mit einem Absorptions-Spektralphotometer in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Lichtes gemessen. Die Probemenge war klein gegenüber der gesamten beschallten Lösungsmenge. Das stehende Schallwellenfeld wurde - im Gegensatz zu den meisten bekannten Anordnungen - in horizontaler Richtung erzeugt, wodurch sich die bei der Kavitation entstehenden Gasbläschen schnell aus dem Wellenfeld entfernen konnten und die Ausbreitung der Wellen kaum mehr durch Reflexion störten. Ein starrer, schallharter Reflektor erzeugte das stehende Wellenfeld.

Bei diesen Versuchen konnten chemische Veränderungen der Farbstoffe infolge der Beschallung als Veränderung der Extinktionskurven, z.B. als Verschiebung bzw. Auf- oder Abbau von Extinktionsmaxima festgestellt werden.

In Kapitel III sind Versuche mit komplizierten, organischen Farbstoffen geschildert, welche dazu geeignet sind, möglichst viele verschiedene chemische Wirkungen des Ultraschalles gleichzeitig qualitativ zu erfassen. Später wird in Kapitel VII über Messungen an einfacheren Farbstoffen berichtet, welche zur Erfassung je eines bestimmten chemischen Vorganges führen.

III. Sonochemische Wirkungen bei Beschallung wäßriger Lösungen von Dichlorphenol-Indophenol und Metanilgelb

A. Versuchsanordnung

Mit der in Fig. 1 gezeigten Anordnung wurden sonochemische Wirkungen im stehenden Schallwellenfeld an wäßrigen Lösungen organischer Farbstoffe hervorgerufen.

Den Ultraschall erzeugte ein medizinisches Ultraschall-Behandlungsgerät ("Ultrasonator D") der Firma Ultrakust, Ruhmannsfelden/Ndb., Maximal-Schalleistung 25 Watt, Maximal-Intensität 5 Watt/cm^2 , Frequenz 1 MHz. Der Behandlungskopf a trug an seiner Stirnfläche den Quarz b mit einer strahlenden Fläche von 5 cm^2 . Vor dieser Fläche befand sich ein zylindrisches Beschallungsgefäß c aus Glas von 3,8 cm lichtigem Durchmesser und 13 cm Länge, welches die zu beschallende Lösung enthielt. Der Schall konnte durch eine 10μ dicke Hostaphan-Folie d ungehindert in das Beschallungsgefäß eindringen und wurde am anderen Ende desselben von einer für ihn undurchlässigen Glasplatte e reflektiert. Im Beschallungsgefäß bildete sich so bei geeignetem Abstand vom Quarz ein stehendes Schallwellenfeld aus. In der Mitte des Beschallungsgefäßes befand sich oben ein Einfüllstutzen f. Unten, dem Einfüllstutzen gegenüber, war ein Hahn g zur Entnahme von Meßproben angebracht. Die ganze Anordnung befand sich in

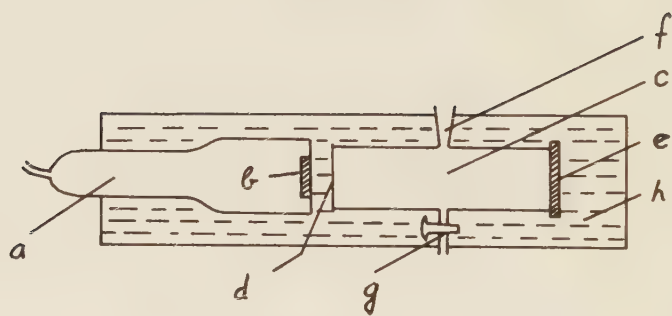


Fig. 1

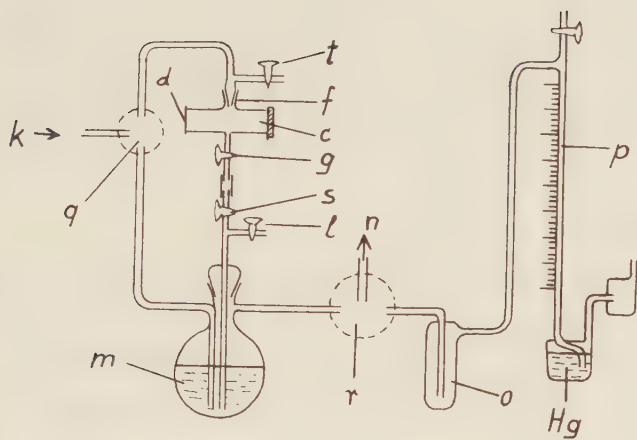


Fig.2

einem Kühlbad h, welches die Temperatur von Behandlungskopf und beschallter Lösung während der Beschallungsdauer etwa zwischen 15° und 25°C hielt. Gehalten wurde das Beschallungsgefäß lediglich am Durchstoßpunkt des Hahnes g durch den Boden des Kühlbades und am Einfüllstutzen f.

B. Begasung des Wassers

Die Versuche wurden mit verschiedenen, im Wasser gelösten Gasen durchgeführt und zwar mit O_2 , Ar, N_2 , Luft, H_2 und CO_2 . Die Entgasung des zunächst bidestillierten Wassers und die anschließende Begasung mit einem gewünschten Gas wurde mit der in Fig. 2 veranschaulichten Apparatur vorgenommen. Zu Beginn eines Versuches wurde die gesamte Apparatur mit dem jeweils benutzten, aus einer Preßgasflasche k entnommenen Gas gefüllt. Sodann wurde bei geöffnetem Hahn 1 das im Kolben m befindliche Wasser zum Kochen gebracht, während mittels der Wasserstrahlpumpe n über eine Kühlfalle o das Quecksilbermanometer p ausgepumpt wurde. Anschließend verminderte die Wasserstrahlpumpe bei geschlossenem Hahn l den Druck im Kolben m und das Wasser kühlte sich unter ständigem Sieden etwa auf Zimmertemperatur ab. Das im Wasser noch enthaltene Restgas wurde durch mehrmaliges Ausfrieren und Wiederauftauen unter Wasserstrahlpumpenvakuum entfernt. Nach mehrmaliger Wiederholung dieses Vorganges entstanden keine Gaseinschlüsse mehr bei der Eisbildung. Nun perlte das benutzte Gas mehrere Stunden lang bis zur Sättigung durch

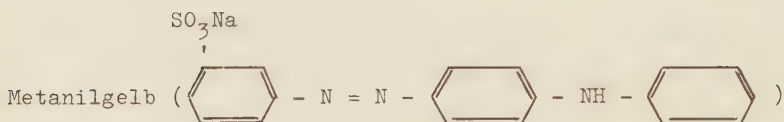
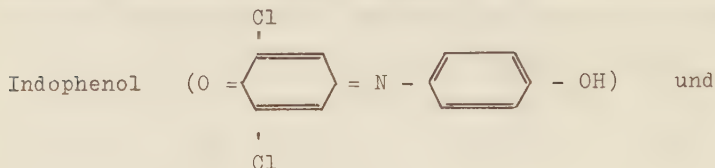
das Wasser im Kolben, welches zuvor auf Zimmertemperatur gebracht wurde. Das Gas strömte hierbei von der Flasche k über den Dreiwegehahn q durch den Kolben m, den Dreiwegehahn r, die Kühlfalle o und zuletzt durch das Manometer p ins Freie. Zum Schluß wurden die Hähne s, g und t geöffnet und das Wasser somit in das Beschallungsgefäß c gedrückt, in welches schon vor Beginn der Begasung eine abgewogene Menge Farbstoff gebracht worden war. Die Verletzbarkeit der Folie d am Beschallungsgefäß bedingte diese komplizierte Einfüllung. Während der ganzen Beschallungsdauer blieb die beschallte Lösung unter Atmosphärendruck des benutzten Gases.

C. Optik

Mit einem M4Q - Spektralphotometer der Firma Carl Zeiss wurden die Extinktionskurven der am Hahn g entnommenen Meßproben bestimmt. Gemessen werden konnte die Extinktion zwischen 210 und 800 m μ . Zur Auswertung der Meßergebnisse wurde die Extinktion $E = \log \frac{I_0}{I}$ in logarithmischem Maßstab gegen die Wellenlänge aufgetragen, wobei I_0 die einfallende, I die durchgegangene Lichtintensität bedeutet. Das hat den Vorteil, daß man die sogenannte "typische Farbkurve" erhält, die für alle Konzentrationen eines Farbstoffes die gleiche Gestalt besitzt. Konzentrationsänderungen machen sich nur durch Parallelverschiebung der Kurve nach unten oder oben bemerkbar.

D. Die Farbstoffe

Beschallt wurden wäßrige Lösungen von 2,6-Dichlorphenol-



mit der Ausgangskonzentration 20 mg/liter.

Diese Farbstoffe wurden gewählt, da sie chemisch sehr verschieden reagieren. Dichlorphenol-Indophenol kann durch H-Radikale zur farblosen, sogenannten Leukoform reduziert werden, anderseits kann seine Farbe auch durch Oxydation mittels H_2O_2 zum Verschwinden gebracht werden. Im Gegensatz dazu haben diese beiden Mittel auf Metanilgelb keinen Einfluß. Dichlorphenol-Indophenol wird als Redoxindikator mit einem Umschlaggebiet zwischen $r_{\text{H}} = 20$ (blau) und $r_{\text{H}} = 22,5$ (farblos), Metanilgelb als p_{H} - Indikator mit einem Umschlaggebiet zwischen $p_{\text{H}} = 1,2$ (rot) und $p_{\text{H}} = 2,3$ (gelb) verwendet. Beide reagieren daher empfindlich auf p_{H} -Änderungen. Das Metanilgelb-Molekül enthält eine ungesättigte Doppelbindung, das Dichlorphenol-Indophenol-Molekül deren zwei.

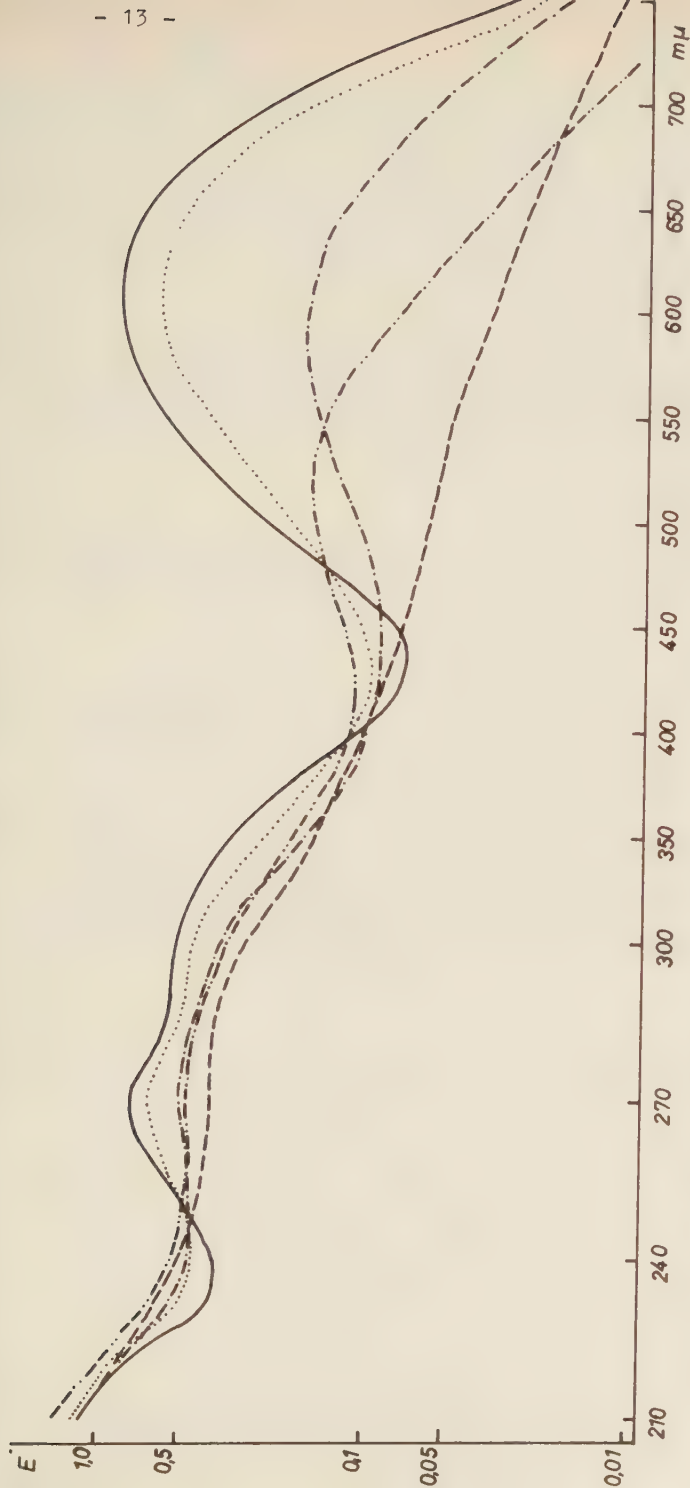


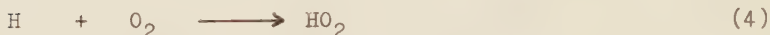
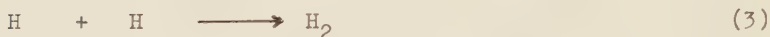
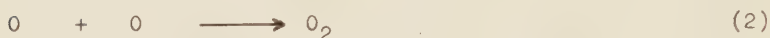
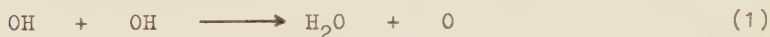
Fig. 3: Dichlorophenol-Indophenol, Beschallungszeit 2 Stunden bei verschiedener Begasung. — unbegasung, - - - - - beschallt, Begasung mit O_2

-.-.-.-.- mit Ar , mit N_2 , - - . . - - mit Luft.

E. Sonochemie

Auf Grund der in Kapitel II angestellten Überlegungen müssen wir als primär gebildete, chemisch reaktive Spezies wohl ausschließlich OH- und H-Radikale ansehen.

Sekundär können nach folgenden Gleichungen weitere Reaktionspartner gebildet werden:



Ist in den Kavitationsgasräumen N_2 oder O_2 vorhanden, so können die Primärprodukte OH und H mit den Gasmolekülen reagieren. So ist die bereits von anderen Autoren nachgewiesene Bildung von NO_2^- - bzw. NO_3^- - Ionen bei Anwesenheit von N_2 und die verstärkte Bildung von Oxydationsmitteln - etwa nach den Gleichungen (4) und (5) - bei Anwesenheit von O_2 zu erklären.

F. Meßergebnisse und deren chemische Deutung

In Fig. 3 sind die Extinktionskurven der unbeschallten Lösungen und der nach zwei Stunden Beschallung entnommenen Meßproben im Falle von Dichlorphenol-Indophenol zusammengestellt. Die einzelnen Meßergebnisse mit Dichlorphenol-Indophenol und Metanilgelb für je eine Gasart in Abhängigkeit

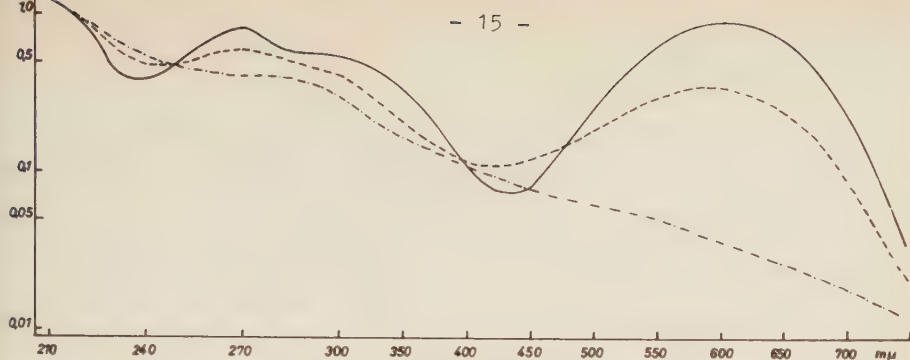


Fig. 4: Dichlorphenol-Indophenol, Beschallung. Gelöstes Gas: O_2 .
 — unbeschallt, - - - 1 Std.beschallt, -.-.- 2 Std.beschallt.

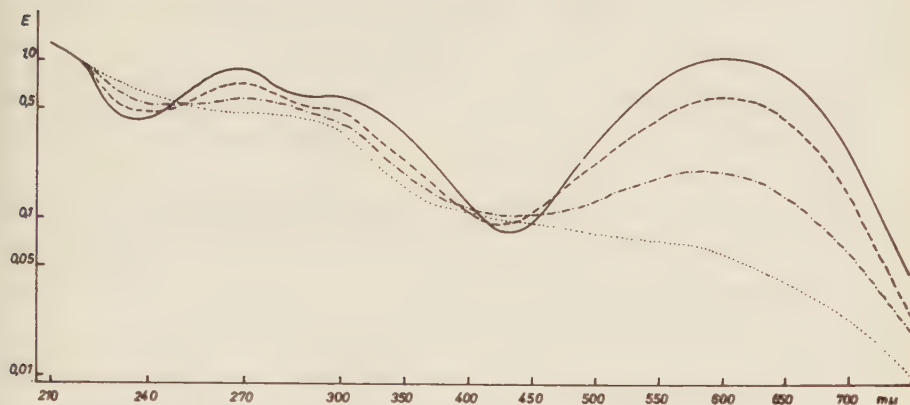


Fig. 5: Dichlorphenol-Indophenol, Beschallung. Gelöstes Gas: Ar.
 — unbeschallt, - - - 1 Std.beschallt, -.-.- 2 Std.beschallt,
 3 Std.beschallt.

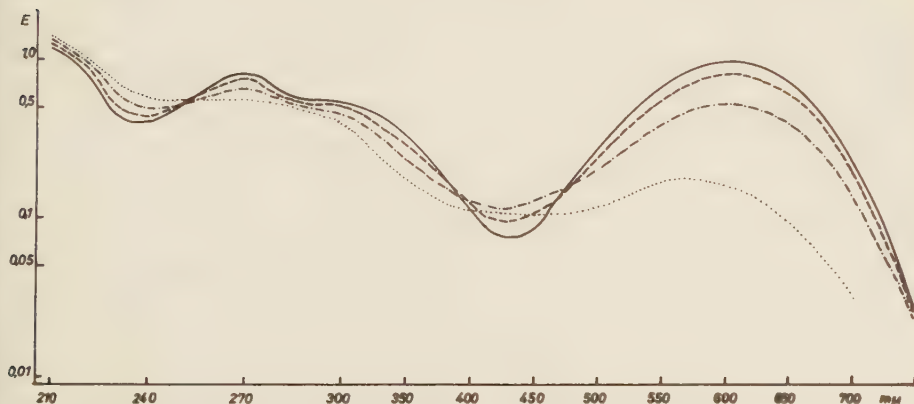


Fig. 6: Dichlorphenol-Indophenol, Beschallung. Gelöstes Gas: N_2 .
 — unbeschallt, - - - 1 Std.beschallt, -.-.- 3 Std.beschallt,
 6 Std. beschallt.

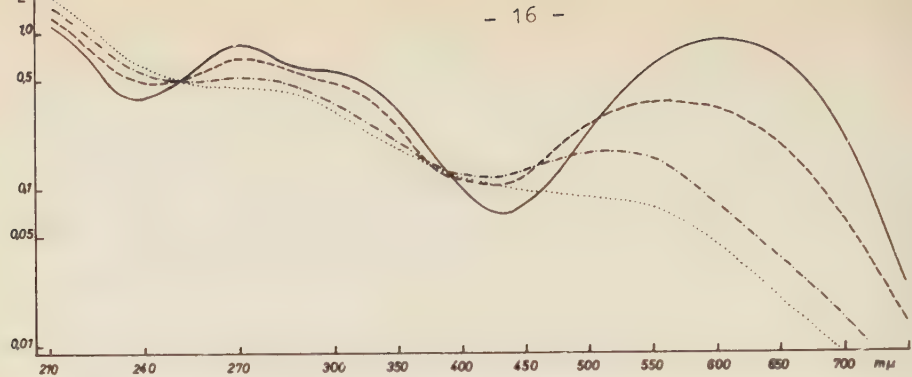


Fig. 7: Dichlorphenol-Indophenol, Beschallung. Gelöstes Gas: Luft.
 — unbeschallt, --- 1 Std. beschallt, -.-.- 2 Std. beschallt,
 ... 3 Std. beschallt.

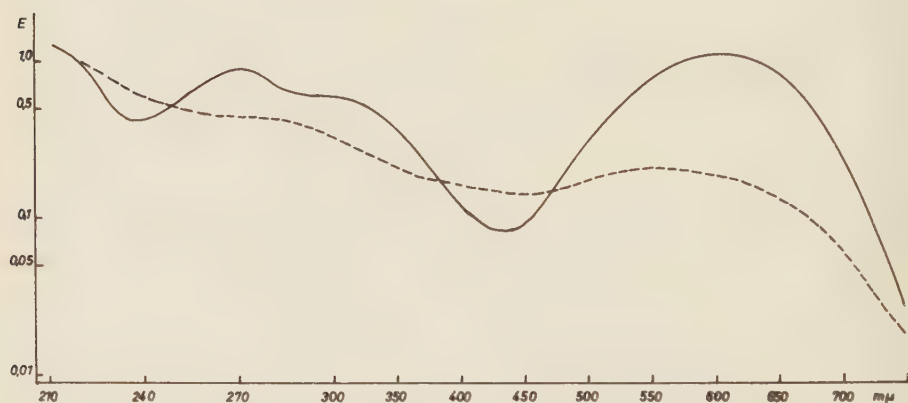


Fig. 8: Dichlorphenol-Indophenollösung + H_2O_2 . — ohne H_2O_2 ,
 --- mit H_2O_2 , Konzentration $7,2 \cdot 10^{-3}\%$.

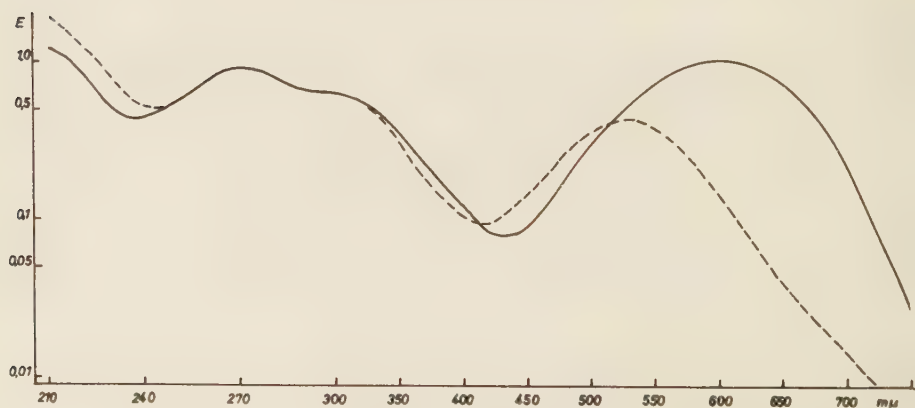


Fig. 9: Dichlorphenol-Indophenollösung + HNO_3 . — ohne HNO_3 ,
 --- mit HNO_3 , pH -Verschiebung -2.

von der Beschallungsdauer werden in Fig. 4 - 7 und 10 - 13 gezeigt. Die Schallintensität betrug jeweils 3 Watt/cm². Die Meßpunkte liegen so dicht, daß an ihrer Stelle eine durchgehende Kurve als exaktes Meßergebnis gewertet werden darf. Jede Meßreihe wurde mehrfach, mindestens jedoch dreifach durchgeführt.

Man kann versuchen, die Wirkung der bei Beschallung entstehenden Reagenzien auf die Farbstoffe durch Zugabe von naszierendem Wasserstoff, H₂O₂ und von Säuren, speziell HNO₃, zu den unbeschallten Lösungen auf rein chemischem Wege zu reproduzieren. Die gemessenen Veränderungen der Extinktion können dann mit den Beschallungsergebnissen verglichen werden.

.H-Atome reduzieren Dichlorphenol-Indophenol zur Leukoform, bei welcher beide Absorptionsbanden verschwinden. Die Leukoform wird bereits durch Stehen an Luft wieder oxydiert. Sie muß bei Beschallung von Dichlorphenol-Indophenol mit N₂- und Ar-Begasung aufgetreten sein, da in diesen beiden Fällen einige Zeit nach Ende einer dreistündigen Beschallung die Rückbildung von Farbstoff zu beobachten war. Etwa 20 % der Differenz zwischen Ausgangsextinktion und der unmittelbar nach Beschallungsende gemessenen wurden zurückgebildet. War bei Beschallung genügend Sauerstoff vorhanden, also bei O₂ - und Luftbegasung, so trat keine Rückbildung ein. Das Auftreten der Leukoform bedeutet den bisher nur selten beobachteten Fall einer reduzierenden Wirkung des Ultraschalles.

.H₂O₂ vermag nur Dichlorphenol-Indophenol zu oxydieren. Dabei werden beide Absorptionsbanden abgebaut, wogegen die Extinktion zwischen 210 und 220 mμ erhalten bleibt. Der durch Oxydation zerstörte Farbstoff läßt sich optisch nicht von der Leukoform unterscheiden. Im Gegensatz zur Reduktion ist die Oxydation jedoch irreversibel.

Diese irreversible Zerstörung des Farbstoffes bewirkt die Beschallung in der Tat bei Begasung mit O_2 und Ar (Fig. 4 und 5), wie ein Vergleich mit Fig. 8 zeigt. Bei Ar-Begasung tritt aber, wie in 1. beschrieben, außerdem die Leukoform auf, was eine ständige Rückbildung von Farbstoff während und nach Ende der Beschallung bedeutet.

3. Die Ansäuerung der Lösungen mit HNO_3 (Fig. 9) ergibt bei Dichlorphenol-Indophenol eine starke Erhöhung der Extinktion im UV zwischen 210 und 250 $m\mu$ und eine Verschiebung des Maximums von 600 $m\mu$ nach 525 $m\mu$, wobei die Flanke der neuen Bande die der alten übersteigt. Die gleiche Erhöhung und Maximumverschiebung wird bei Beschallung von Dichlorphenol-Indophenollösungen beobachtet, welche mit Luft oder N_2 begast sind (Fig. 7 bzw. 6). Außerdem können aber in diesen beiden Fällen auch Oxydationen wie bei Begasung mit O_2 oder Ar vorkommen, wenn auch in entsprechend geringerem Maße. Ein daraus folgender Abbau der beiden Absorptionsbanden ist, wie Fig. 6 und 7 zeigen, der Wirkung der Säure (Fig. 9) überlagert. Daß bei N_2 -Begasung die Ansäuerung nur sehr gering ist, dürfte dem zur Bildung der Säure-Anionen nötigen, hier fehlenden Sauerstoff zuzuschreiben sein. Das Entstehen von Säure bei Beschallung kann bei Luft- und N_2 -Begasung auch durch direkte Messung der p_H -Verschiebung nachgewiesen werden. (Bei Luft nach dreistündiger Beschallung eine p_H -Verschiebung von -2). O_2 - und Ar-Begasung ergeben keine p_H -Verschiebung bei Beschallung.

Das Auftreten isosbestischer Punkte (Punkte gleicher Extinktion) kann wegen der Überlagerung mehrerer Effekte nicht zur Analyserangezogen werden, solange die spezifischen Extinktionen der Folgeprodukte nicht bekannt sind.

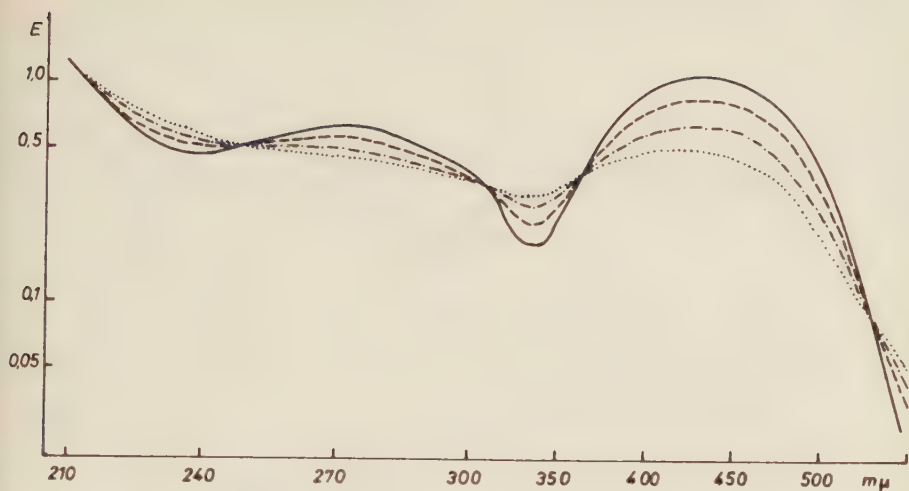


Fig. 10: Metanilgelb, Beschallung, Gelöstes Gas: O_2 . — unbeschallt, - - - 1 Std.beschallt, - . - 2 Std.beschallt, ... 3 Std.beschallt.

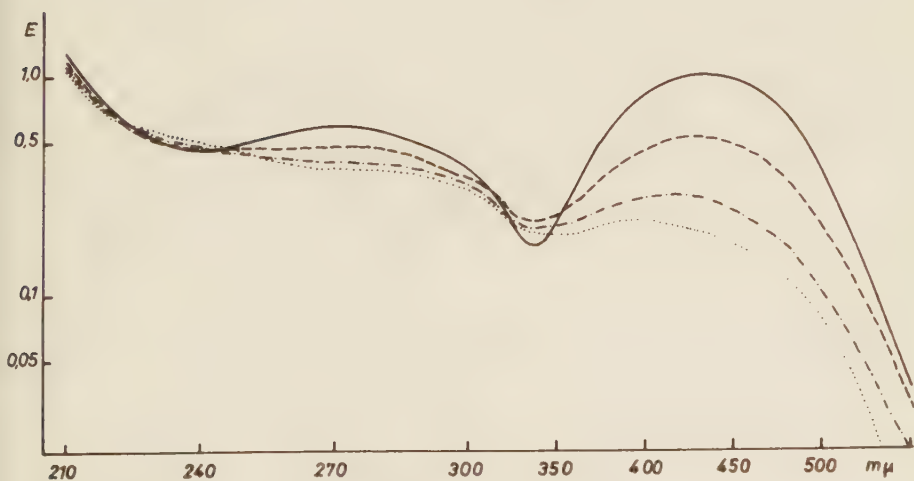


Fig. 11: Metanilgelb, Beschallung. Gelöstes Gas: Ar. — unbeschallt, - - - 1 Std.beschallt, - . - 2 Std.beschallt, ... 3 Std.beschallt.

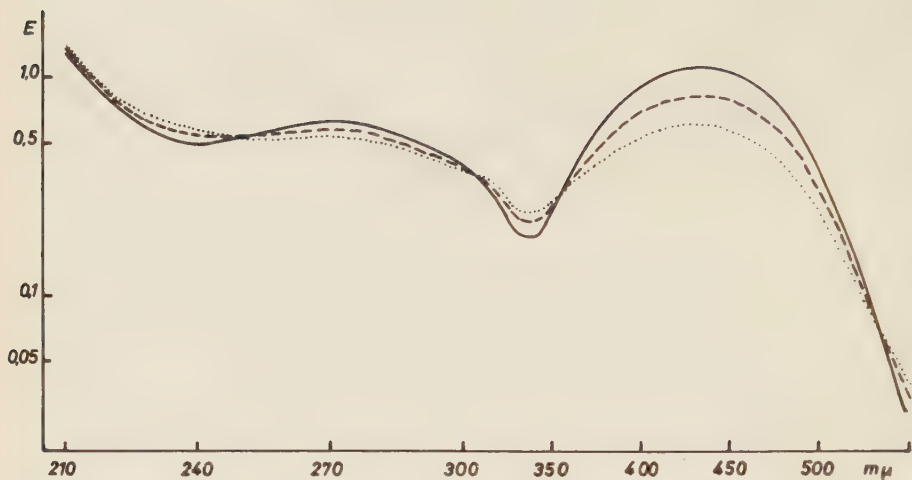


Fig.12: Metanilgelb, Beschallung. Gelöstes Gas: N_2 . — unbeschallt, — — — 2 Std. beschallt, ... 4 Std. beschallt.

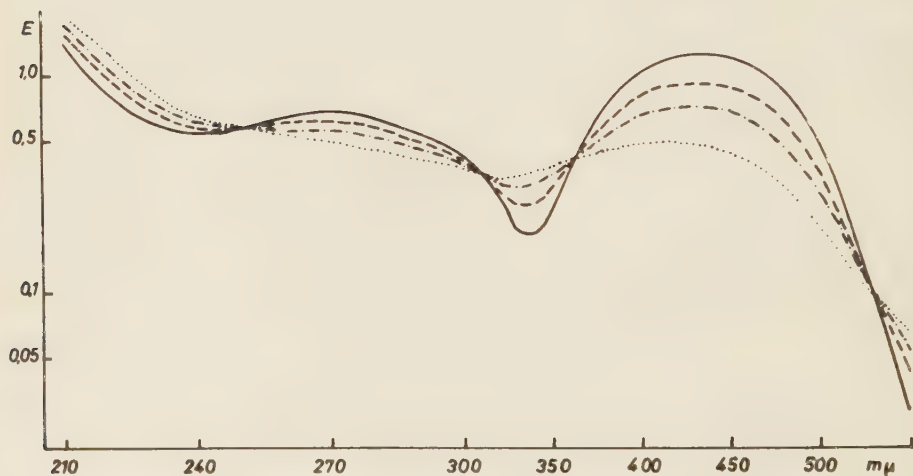


Fig.13: Metanilgelb, Beschallung. Gelöstes Gas: Luft. — unbeschallt, — — — 1 Std. beschallt, -.-.- 2 Std. beschallt, ... 4 Std. beschallt.

4. Bei Metanilgelb lassen sich durch Zugabe kleiner, mehrstündiger Beschallung entsprechender Mengen von H_2O_2 oder HNO_3 keine Veränderungen der Extinktion erzielen.

Die Ergebnisse bei Metanilgelb (Fig. 10 - 13) lassen sich demnach wesentlich schwieriger und weniger eindeutig erklären als bei Dichlorphenol-Indophenol. Hier soll nur auf den auffallenden Unterschied der Ergebnisse mit O_2 , N_2 und Luft einerseits und Ar andererseits hingewiesen werden. Nicht nur die Stärke der chemischen Wirkung ist bei Ar mehrfach größer als bei den anderen Gasen, darüberhinaus tritt bei Ar ein radikaler Abbau der Extinktionskurve ohne Bildung von isosbestischen Punkten ein - im Gegensatz zu den anderen Gasen. Das mit den Primär- und Sekundärprodukten nicht reagierende Ar scheint also bei Metanilgelb die sonochemische Wirkung besonders günstig zu beeinflussen oder aber anwesender Sauerstoff und Stickstoff behindern sie.

5. In weiteren Versuchsreihen wurde die Beschallung beider Lösungen nach Begasung mit H_2 bzw. CO_2 vorgenommen. Dabei konnte in den beschallten Lösungen auch nach mehrstündiger, intensiver Beschallung keine chemische Veränderung nachgewiesen werden. Eine Erklärung dieser

Erscheinung kann auf Grund der vorliegenden Messungen nicht gegeben werden. Ein Zusammenhang mit spezifischen Wärmen, Dissoziationsenergien oder Ionisierungsspannungen der betreffenden Gase ist nicht feststellbar.

Eine hypothetische Erklärung sei jedoch angeführt. Sie beruht auf der verschiedenartigen Einlagerung der Gase in das Wassergitter. Das H_2 -Molekül ist extrem klein. Es stört also das Wassergitter sicher wesentlich weniger als alle anderen Gase. Andererseits löst das Wasser unter gleichen Bedingungen etwa im Verhältnis 20 : 1 mehr CO_2 als alle anderen benutzten Gase. Das Wassergitter ist also extrem gestört. H_2 würde demnach die Kavitationen erschweren, CO_2 sie erleichtern. Beides könnte die chemische Wirkung unterdrücken.

Als Ergebnis der bisher beschriebenen Versuche kann festgehalten werden:

- a) Bei Beschallung wäßriger Lösungen wird die Oxydation gelöster Farbstoffe beobachtet.
- b) Gleichzeitig treten Reduktionswirkungen auf.
- c) In Gegenwart von N_2 werden die Lösungen bei Beschallung angesäuert.
- d) Die beobachteten sonochemischen Wirkungen sind in Art und Stärke weitgehend von der Natur des gelösten Gases abhängig.

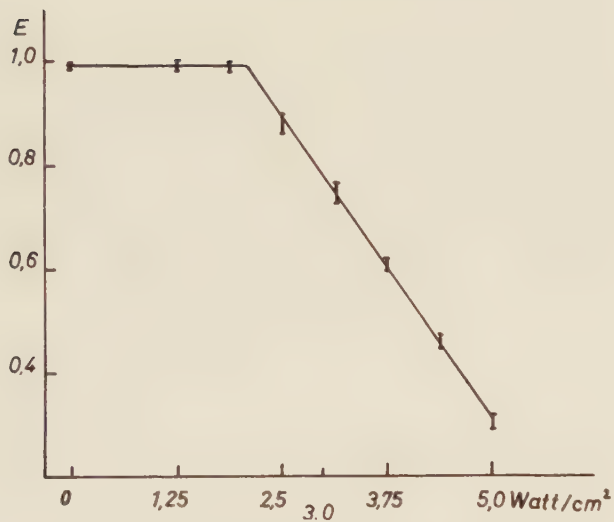


Fig. 14: Abhängigkeit von der Ultraschall-Intensität. Dichlorphenol-Indophenol, Beschallungsdauer 30 min. Extinktion bei $\lambda = 600 \text{ m}\mu$.

IV. Abhängigkeit der sonochemischen Wirkungen von der Intensität des Ultraschalles

Um nachzuprüfen, in welcher Weise die hier betrachteten sonochemischen Wirkungen von der Intensität des Ultraschalles abhängen, wurden wäßrige Lösungen von Dichlorphenol-Indophenol mit der Konzentration 20 mg/liter im stehenden Wellenfeld beschallt. Die Beschallungsdauer war konstant 30 min. Die Schallintensität konnte von 0 bis 5 Watt/cm² variiert werden. Sie wurde mit einer Schallwaage der Firma Siemens ("Sonometer") gemessen.

Es ergab sich eine lineare Abhängigkeit der sonochemischen Wirkung von der Schallintensität über einer Schwellenintensität von etwa 2 Watt/cm². Darunter traten weder sonochemische Wirkungen auf noch konnte sichtbare Kavitation und Sonolumineszenz beobachtet werden. In Fig. 14 ist die Extinktion einer Dichlorphenol-Indophenollösung der Konzentration 20 mg/liter am Maximum der im sichtbaren Bereich gelegenen Bande ($\lambda = 600 \text{ m}\mu$) nach je 30 min. Beschallung in Abhängigkeit von der Schallintensität aufgetragen. Jede Messung wurde fünffach durchgeführt. In Fig. 14 ist der mittlere Fehler angegeben.

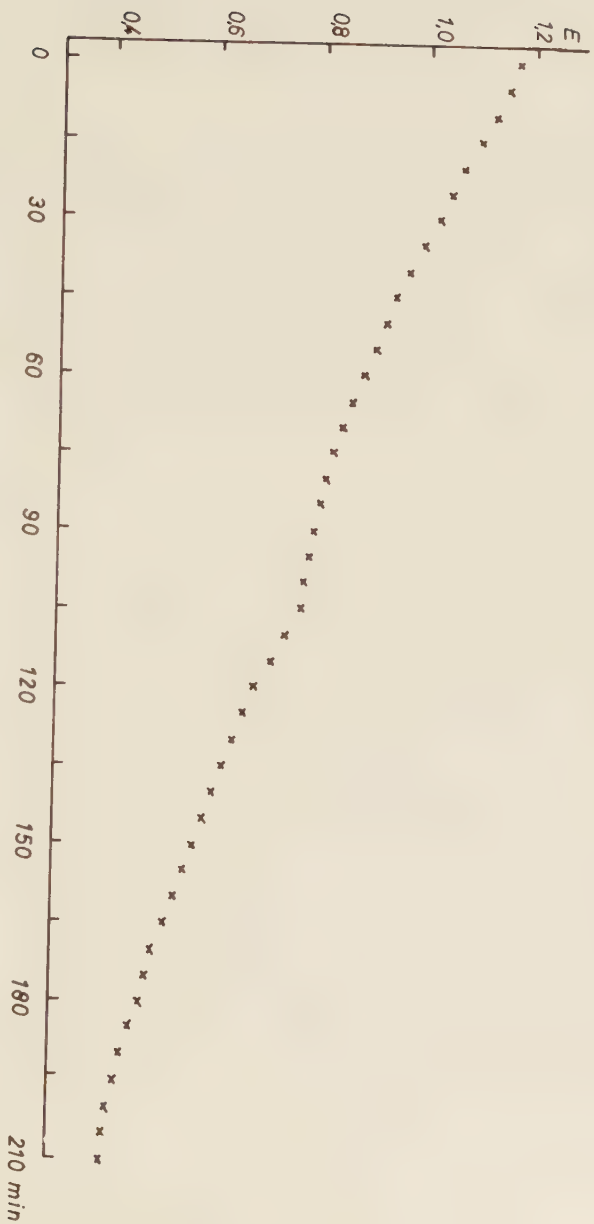


Fig. 15: Abhängigkeit von der Beschallungsdauer. Methanophyll, Extinktion bei $\lambda = 435 \text{ m}\mu$. Nach 105 min. Unterbrechung der Beschallung und Sättigung mit Luft.

V. Abhängigkeit der sonochemischen Wirkungen vom
Gasgehalt der beschallten Lösung

Es ist verschiedentlich vermutet worden, daß der Gasgehalt einer Lösung die sonochemischen Wirkungen nicht beeinflusst. Bekanntlich werden die Lösungen im Verlauf der Beschallung stark entgast. Kleine, infolge der Kavitation entstandene Gasbläschen vereinigen sich zu größeren, deren Auftrieb sie dann aus dem Wellenfeld entweichen läßt. Würde obige Vermutung richtig sein, so dürfte der im Verlauf der Beschallung geringer werdende Gasgehalt der Lösung keinen Einfluß haben auf Anzahl und Größe der Kavitationsbläschen und damit auf die Stärke der sonochemischen Wirkung.

Das in Fig. 15 dargestellte Versuchsergebnis beweist das Gegenteil. Während der Beschallung einer wäßrigen Metanilgelblösung der Konzentration 20 mg/liter im Schallwellenfeld von 3 Watt/cm^2 wurde im Abstand von 5 min. die Extinktion der beschallten Lösung am Maximum der im sichtbaren Bereich gelegenen Bande ($\lambda = 435 \text{ m}\mu$) gemessen. Innerhalb der Fehlergrenzen ergab sich ein exponentieller Abfall der Extinktion mit der Zeit. Nach 105 min. wurde die Beschallung unterbrochen und die Lösung von Neuem mit Luft gesättigt. Bei weiterer Beschallung wiederholte sich das exponentielle Absinken der Extinktion mit der gleichen Geschwindigkeit wie zu Beginn des Versuches. Der Gasge-

halt der beschallten Lösung hat also entscheidenden Einfluß auf die Ausbeute der sonochemischen Wirkung. Die Messung war gut reproduzierbar.

VI. Sonochemische Wirkungen bei Beschallung von Wasser - Alkohol - Gemischen

In diesem Kapitel soll gezeigt werden, daß auch in einer, völlig gasfreien Flüssigkeit durch Ultraschall starke Kavitation und chemische Wirkung hervorgerufen werden kann.

Aus Versuchen von Gerlach⁵⁾ geht hervor, daß beim Mischen von Wasser und niederen Alkoholen in Abhängigkeit von Mischungsverhältnis und Temperatur mehr oder weniger starke Entgasung auftritt. Über 7°C wird die Mischung bei einem Molekülnzahlverhältnis Alkohol:Wasser wie 1 : 6 restlos entgast. Man kann annehmen, daß der Alkohol das quasikristalline Wassergefüge zerstört und je ein Alkoholmolekül mit sechs Wassermolekülen eine Konfiguration bildet, in welcher weder Platz noch Bindungsenergie für Gasmoleküle vorhanden ist. Setzt man also eine Reihe von Wasser - Alkohol - Gemischen mit verschiedenem Alkoholgehalt dem Ultraschall aus, so ist nach den Ergebnissen des vorangehenden Kapitels beim Molekülnzahlver-

5) Gerlach, W., Angewandte Chemie 70 (1958) 514.

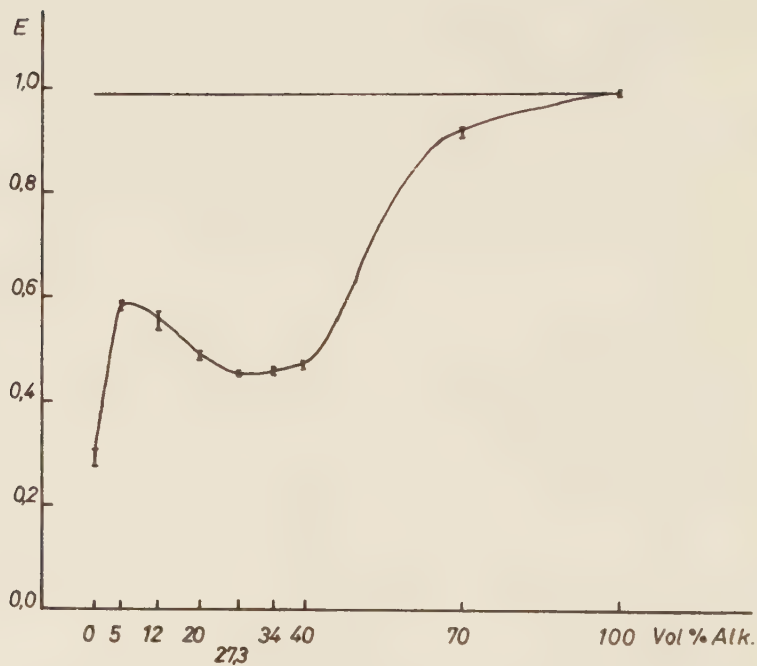


Fig. 16: Lösungsmittel Wasser - Methylalkohol.
Abhängigkeit vom Volumen - % - Gehalt Alkohol.
Dichlorphenol-Indophenol, Beschallungsdauer 30 min.,
Extinktion bei $\lambda = 600 \text{ m}\mu$.

hältnis Alkohol : Wasser wie 1 : 6 ein Minimum der Kavitation und der chemischen Wirkung zu erwarten.

Die in Fig. 16 dargestellten Versuchsergebnisse bestätigen diese Erwartung nicht. Es wurden in verschiedenen konzentrierten Wasser - Methylalkohol - Gemischen je 20 mg/liter Dichlorphenol-Indophenol gelöst und die Lösungen je 30 min. im stehenden Ultraschall-Wellenfeld von 5 Watt/cm² beschallt. Dem Volumen-Prozentgehalt von 27,3 % Alkohol entsprach bei der Beschallungstemperatur ein Molekülnzahlverhältnis Alkohol : Wasser wie 1 : 6. In Fig. 16 sind die Extinktionen der beschallten Lösungen am Maximum der im sichtbaren Bereich gelegenen Bande ($\lambda = 600 \text{ m}\mu$) aufgetragen. Jede Messung wurde zehnfach durchgeführt. In Fig. 16 ist der mittlere Fehler angegeben.

Zunächst fällt eine maximale sonochemische Wirkung bei 0 % Alkohol und die völlige Unterdrückung dieser Wirkung bei 100 % Alkohol auf. Das entspricht der oft beobachteten Tatsache, daß nur in Gegenwart von Wasser Oxydations- und Reduktionswirkungen des Ultraschalles auftreten.

Bei dem charakteristischen Alkohol - Wasser - Verhältnis von 1 : 6 jedoch tritt kein Minimum, sondern ein relatives Maximum der sonochemischen Wirkung in Erscheinung. Wir müssen also annehmen, daß der Gasgehalt zwar bei rein wäßrigen Lösungen starken Einfluß auf die sonochemischen Wirkungen ausübt, daß aber im Falle von Wasser - Alkohol-

Gemischen sich eine völlig andere quasikristalline Struktur ergibt, welche gerade dann die stärksten sonochemischen Wirkungen zeitigt, wenn sie möglichst vollständig ausgebildet und gänzlich entgast ist, d.h. beim Molekülnzahlverhältnis 1 : 6.

VII. Sonochemische Wirkungen bei Beschallung wäßriger Lösungen von Chinon und Hydrochinon

Mit Hilfe der in Kapitel III, Abschnitte A, B und C geschilderten Versuchsanordnung wurden wäßrige Lösungen von Chinon ($O = \text{C}_6\text{H}_4 = O$) und Hydrochinon ($OH - \text{C}_6\text{H}_4 - OH$) beschallt und ihre chemische Veränderung optisch bestimmt.

Beide besitzen im Gebiet zwischen 265 und 500 m charakteristische Absorptionsbanden. Zusammengegeben bilden sie die Komplexverbindung Chinhydron ($O = \text{C}_6\text{H}_4 = O + OH - \text{C}_6\text{H}_4 - OH$). Die beschallten Lösungen hatten eine Konzentration von 120 mg/liter (Chinon) bzw. 122 mg/liter (Hydrochinon), was in beiden Fällen die Konzentration $1,11 \cdot 10^{-3}$ Mol/liter darstellte.

Treten bei Beschallung wäßriger Lösungen tatsächlich Oxydations- und Reduktionsmittel gleichzeitig auf, so ist zu erwarten, daß anwesendes Chinon zu Hydrochinon reduziert und entsprechend Hydrochinon zu Chinon oxydiert wird. Dabei

müßte sich Chinhydron bilden und infolge seiner charakteristischen Absorption nachgewiesen werden können.

Nun kann jedoch aus der Extinktionskurve einer Chinhydronlösung der Konzentration 121 mg/liter nachgewiesen werden, daß der Komplex bei dieser Verdünnung völlig dissoziiert ist und die Extinktion sich in stöchiometrischem Verhältnis aus den Extinktionen von Chinon und Hydrochinon zusammensetzt. Als Folge der Beschallung einer Chinon- bzw. Hydrochinonlösung war also nur die Entstehung von Hydrochinon bzw. Chinon zu erwarten.

Das für die Lösungen verwendete Wasser wurde vor Beschallung, wie in Kapitel III, Abschnitt B beschrieben, mit O_2 oder Ar begast. Die Umwandlung von Hydrochinon in Chinon sollte bei Begasung mit O_2 stärker begünstigt sein, wogegen der umgekehrte Vorgang durch O_2 hintangehalten werden sollte.

Die Meßergebnisse (Fig. 17 - 21) liefern die Bestätigung dieser Gedankengänge, jedoch in einer zunächst verschleierten Form.

A. Chinon

Die nach Beschallung gemessenen Extinktionskurven können erst gedeutet werden, wenn man die Veränderung der Extinktionskurve einer Chinonlösung der Konzentration 120 mg/liter beim Stehen an Luft mißt (Fig. 19). Welche chemische Veränderung dieser Extinktionsänderung zugrunde liegt, ist nicht bekannt, doch wird dieser Vorgang durch

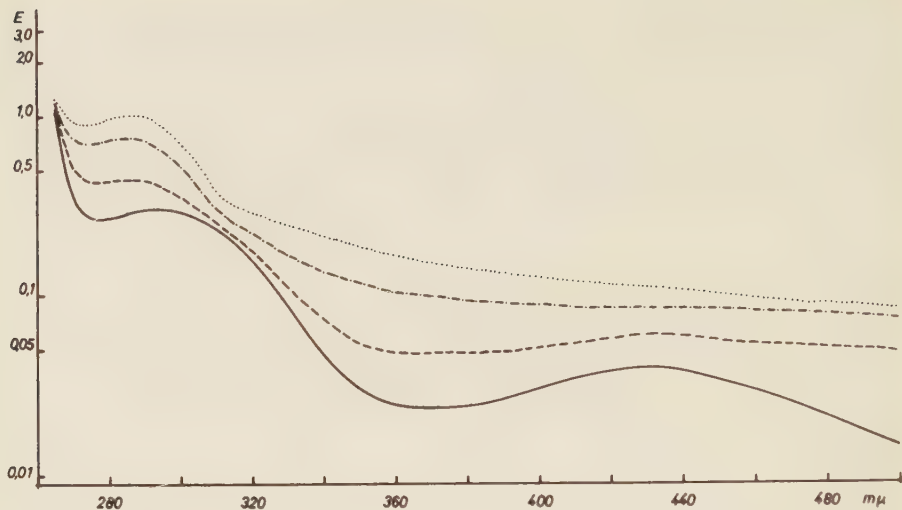


Fig. 17: Chinon, Beschallung. Gelöstes Gas: O_2 . — unbeschallt, — — — 1 Std. beschallt, -.-.- 2 Std. beschallt, ... 3 Std. beschallt.

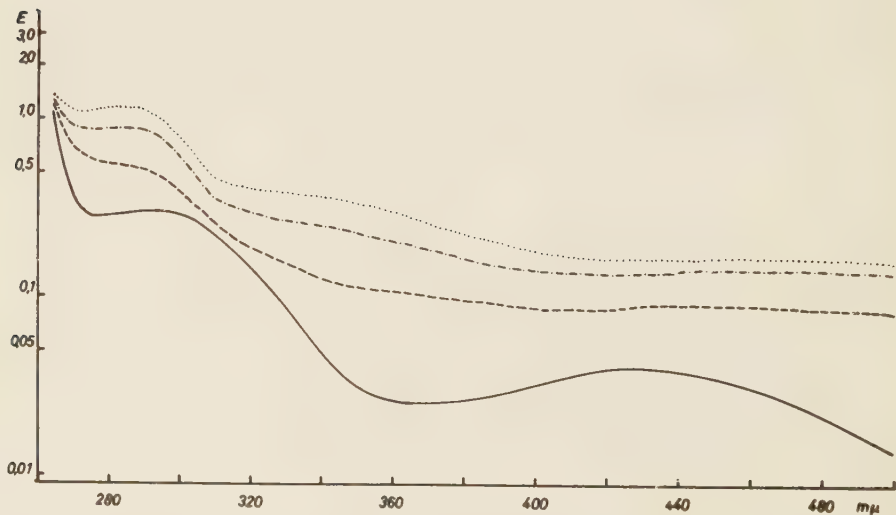


Fig. 18: Chinon, Beschallung, Gelöstes Gas: Ar. — unbeschallt, — — — 1 Std. beschallt, -.-.- 2 Std. beschallt, 3 Std. beschallt.

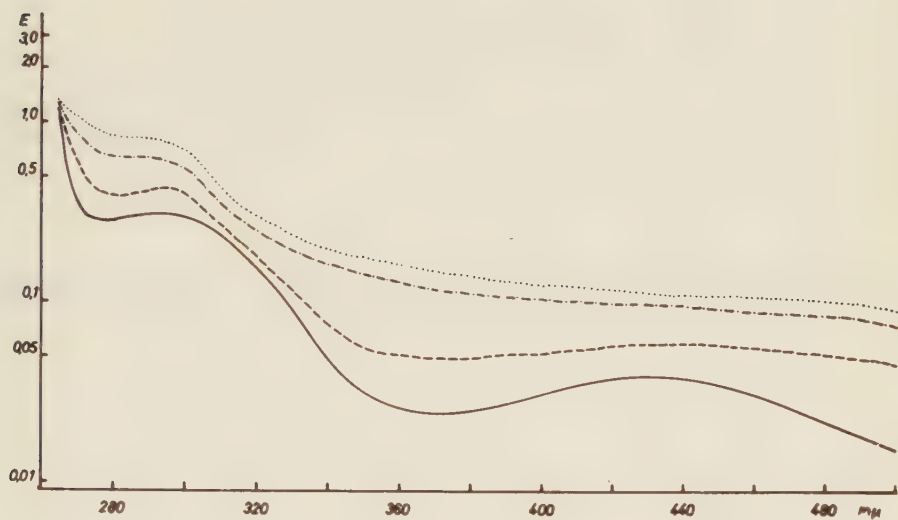


Fig. 19: Chinonlösung, an Luft gestanden. — 0 Stunden nach Herstellung gemessen, - - - 10 Stunden, -.-.- 45 Std., 14 Tage.

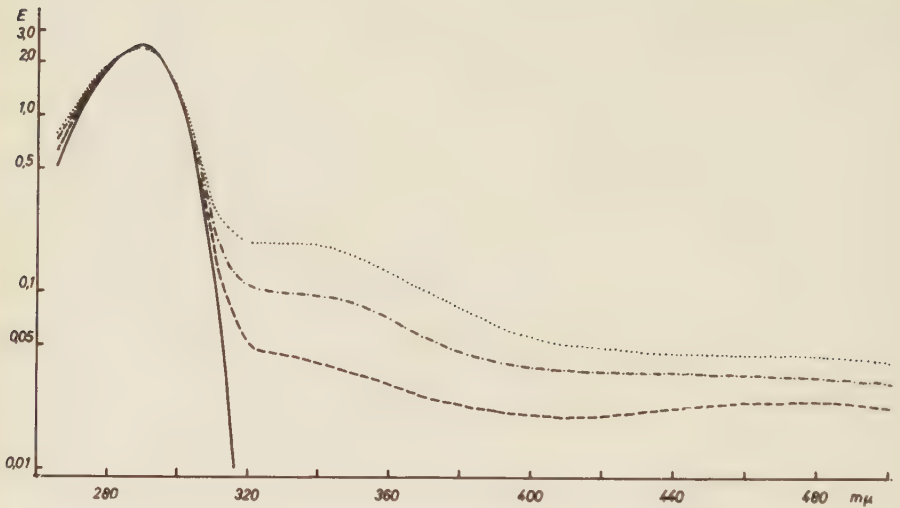
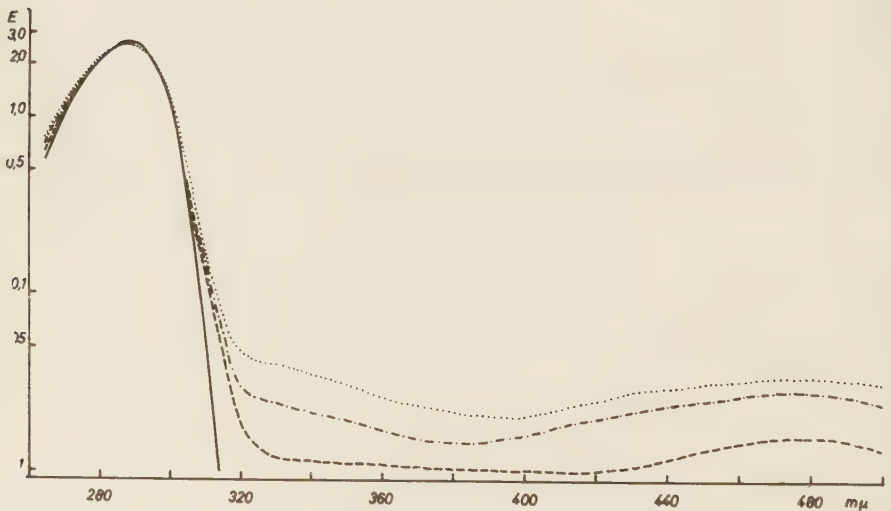


Fig. 20: Hydrochinon, Beschallung. Gelöstes Gas: O_2 . — unbeschallt, - - - 1 Std. beschallt, - . - . - 2 Std. beschallt, ... 3 Std. beschallt.



g. 21: Hydrochinon, Beschallung. Gelöstes Gas: Ar. — unbeschallt, - - 1 Std. beschallt, - . - . - 2 Std. beschallt, 3 Std. beschallt

Beschallung offensichtlich stark beschleunigt (Fig. 17 und 18). Sucht man die Kurven von Fig. 19 mit den Kurven von Fig. 17 und 18 zur Deckung zu bringen, so gelingt dies mit Ausnahme des Gebietes um $290 \text{ m}\mu$, wo die Beschallungskurven größere Extinktion zeigen. Diese Tatsache kann man wohl als, wenn auch geringe, Bildung von Hydrochinon bei Beschallung deuten. Sie ist erwartungsgemäß bei Begasung mit Ar größer als bei Begasung mit O_2 . Einer quantitativen Analyse ist das Problem vorerst nicht zugänglich, da die spezifische Extinktion der bei Stehen an Luft gebildeten Substanz unbekannt ist.

B. Hydrochinon

Ein entsprechendes Ergebnis erhalten wir bei Hydrochinon (Fig. 20 und 21). Im Gebiet zwischen 320 und $500 \text{ m}\mu$ können die nach Beschallung aufgenommenen Extinktionskurven ungefähr mit denjenigen der an Luft gestandenen Chinonlösungen zur Deckung gebracht werden. Eine genaue Überdeckung ist hier nicht zu fordern, da angenommen werden muß, daß das durch Oxydation des Hydrochinons gebildete Chinon teils als Chinon vorliegt, teils sofort weiter verwandelt wird in die bei Stehen an Luft auftretende Substanz. Die quantitative Analyse ist aus dem angegebenen Grunde auch hier nicht möglich. Es scheint uns jedoch eine überzeugende Stütze unserer Deutung zu sein, daß die Erhöhung der Extinktion

- und damit die Oxydation von Hydrochinon - im Gebiet zwischen 320 und 500 m μ infolge der Beschallung bei O₂-Begasung mehrfach so stark ist als bei Ar-Begasung.

VIII. Chemische Wirkungen bei Vernebelung

Wie in Kapitel II angedeutet, haben wir Versuche unternommen, chemische Wirkungen nach der Vorstellung von W e y l und M a r b o e auf rein mechanischem Wege herbeizuführen. Diese Hypothese sucht die sonochemischen Wirkungen durch die sehr schnelle Oberflächenbildung und das damit verbundene Zerreißen der quasikristallinen Wasserstruktur zu erklären. Um sie ganz oder teilweise zu bestätigen, müssen wir unabhängig vom stehenden Schallwellenfeld ebenso schnell wie dort eine genügend große Flüssigkeitsoberfläche bilden und bei diesem Vorgang chemische Veränderungen nachweisen.

Die möglichst schnelle Bildung einer möglichst großen Flüssigkeitsoberfläche wird optimal bei der Vernebelung durch Ultraschall erzielt. Um jedoch die ausschließlich auf schnelle Oberflächenbildung zurückzuführenden chemischen Wirkungen von denjenigen sicher zu trennen, welche im stehenden Schallwellenfeld auftreten, ist bei der Vernebelung dafür zu sorgen, daß die zu vernebelnde Flüssigkeit

maximal nur wenige Sekunden dem Ultraschall ausgesetzt wird. Dann können sich mit Sicherheit noch keine nachweisbaren sonochemischen Wirkungen einstellen. Sind beim wiederaufgefangenen Nebel trotzdem chemische Veränderungen feststellbar, so sind sie wohl nur nach der Weyl-Marboe-schen Vorstellung zu erklären.

Ultraschallnebel wurde bisher durchwegs so erzeugt, daß Schallwellen von innen gegen eine Flüssigkeitsoberfläche geschickt wurden und dort einen Schallsprudel bildeten, an dessen Oberfläche Nebel entstand. Bei dieser Art von Vernebelung traten natürlich während des ganzen Vernebelungsvorganges in der noch nicht vernebelten Flüssigkeit stehende Wellen auf, welche sonochemische Wirkungen auslösten. Wir müssen also dafür sorgen, daß nur eine kleine Menge unserer Flüssigkeit eine möglichst kurze Zeit ins Schallfeld gebracht wird, um sofort anschließend restlos vernebelt zu werden. Dieser Vorgang kann dann so oft wiederholt werden, bis genügend Nebel vorhanden ist.

Dieser Gedanke wird durch die in Fig. 22 im Aufriß dargestellte Apparatur verwirklicht. Ein sphärischer Barium-Titanat-Schwinger a ist als Boden an einen hohlzylindrischen Kühlwasserbehälter b mit Araldit angeklebt. Der Behälter b wird gegen Federn c und d gedrückt, welche als Stromzuführung dienen. Ein gerade in den Kühlwasserbehälter passender, unten offener und oben geschlossener, hohlzylindrischer Einsatz e wird in bestimmter Höhe fest-

geklemt. Durch seine Oberfläche sind Zu- und Abführung f und g des Kühlwassers geführt. In der Mitte dieser Oberfläche ist ein hohlzylindrischer Metallring h von etwa 1 cm Höhe befestigt. Während alle bisher beschriebenen Teile mit Ausnahme des Schwingers aus Metall sind, ist der in den Ring h eingeklebte, innen konische Einsatz i aus Glas, um möglichst große Sauberkeit zu erlauben. Durch einen von unten an die Oberfläche anschraubbaren Klemmring k wird eine kreisrunde, 10 μ dicke Kupferfolie l gegen den breiten, unteren Rand des Einsatzes i gedrückt. Die Folie l muß vor der Vernebelung sehr sauber gereinigt werden. Folien aus nichtmetallischem Material halten der Beanspruchung durch den intensiven Ultraschall nicht stand. Die Folie l befindet sich kurz unterhalb des Brennflecks des Schwingers. In dieser Lage hat das Schallbündel etwa eine Ausdehnung von 5 mm². Über dem Glaseinsatz i ist ein etwas weiteres Abzugrohr m für den auf der Folie entstandenen Nebel angeordnet, in dessen Wand eine gläserne Zutropfvorrichtung n für die zu vernebelnde Lösung o eingeschmolzen ist. Eine dicht vor dem Boden des Auffanggefäßes p angebrachte, 10 mm lange und 1 mm breite Düse q läßt den mittels einer Pumpe abgesaugten Nebel nahezu restlos kondensieren. Die trotzdem noch feuchte Luft wird zur Schonung des Pumpenöls durch eine Trockensubstanz r geleitet. Angeregt wird der Schwinger mit einer einem Siemens-Ultraschall-Generator ("Sonostat") entnommenen, hochfrequenten Wechselspannung von ca. 15 Volt und 2,05 MHz.

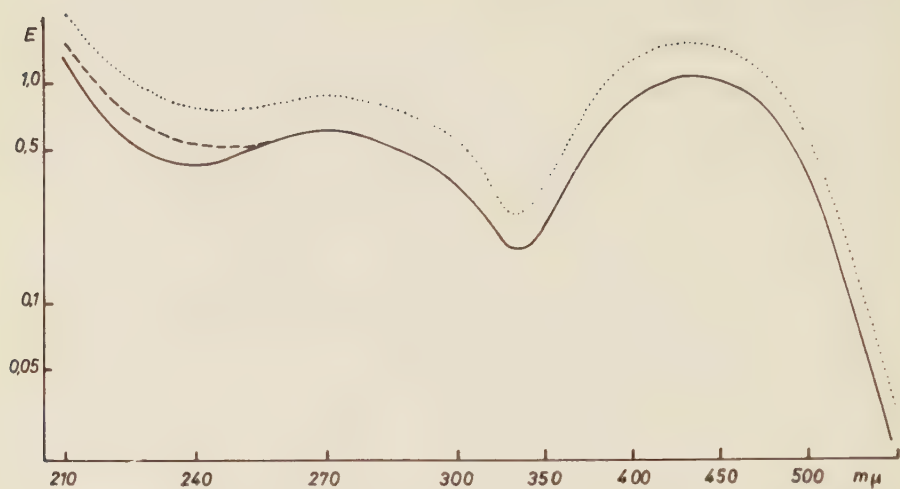


Fig.23: Metanilgelb, Vernebelung, — unvernebelt, ... vernebelt, - - - vernebelt, Kurve parallel nach unten verschoben.

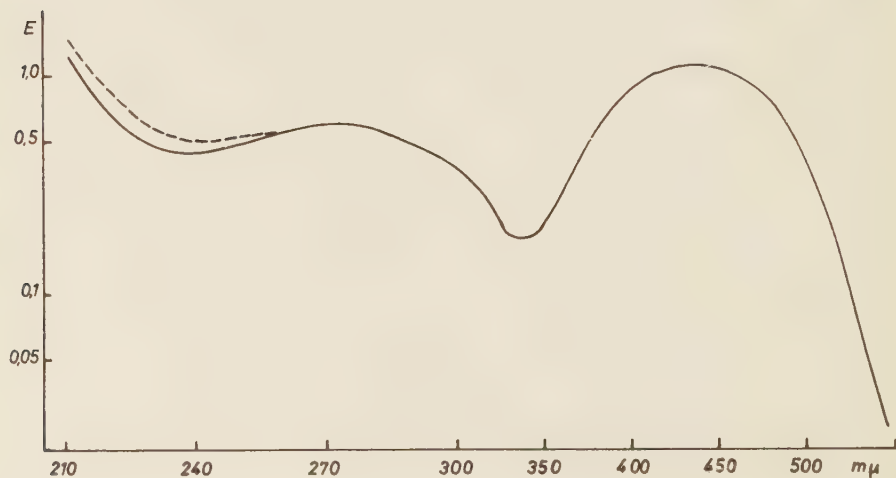


Fig.24: Metanilgelblösung + NaOH. — ohne NaOH, - - - mit NaOH, p_H -Verschiebung + 1,8.

Die Schallintensität am Ort der Folie kann zu etwa 30 Watt/cm^2 abgeschätzt werden. Die Reflexion an der Kupferfolie läßt sich zu 3 % berechnen, so daß die Flüssigkeit über der Folie praktisch der gleichen Schallintensität ausgesetzt ist. Die Lösung wird tropfenweise auf die Folie gebracht und sofort vernebelt, so daß sie sich maximal 2 sec. im Schallfeld befindet.

Die bereits geschilderte Art der graphischen Darstellung von Extinktionskurven, die Extinktion logarithmisch gegen die Wellenlänge aufzutragen, macht es unnötig, die zum Absaugen des Nebels verwendete Luft mit Feuchtigkeit zu sättigen. Eine Konzentrationsänderung der vernebelten Lösung durch teilweises Verdampfen der Nebeltröpfchen macht sich durch eine Parallelverschiebung der Extinktionskurve nach oben bemerkbar.

Die Vernebelungsversuche wurden wiederum mit wäßrigen Lösungen von Dichlorphenol-Indophenol und Metanilgelb der Konzentration 20 mg/liter durchgeführt. Die Extinktionskurven der unvernebelten Lösung und des aufgefangenen Nebels wurden gemessen.

A. Metanilgelb

Die Extinktionskurve von Metanilgelb wird durch Vernebelung parallel nach oben verschoben (Fig. 23). Die chemische Konstitution des Farbstoffes verändert sich also nicht. Nur im kurzwelligen UV zwischen 210 und $260 \text{ m}\mu$ wird die

Extinktion durchgehend erhöht. Diese für unsere Zwecke an sich nebensächliche Erhöhung wurde auf folgende Weise zu erklären versucht. Bei der p_H -Messung der unvernebelten und der vernebelten Lösung wurde eine p_H -Verschiebung von + 1,8 festgestellt, was bedeutet, daß die Lösung durch den Vernebelungsvorgang alkalisch geworden ist. Zum Vergleich wurde die unvernebelte Lösung mit Natronlauge versetzt, so daß ebenfalls eine p_H -Verschiebung um + 1,8 eintrat. (Fig. 24). Dabei zeigte sich die gleiche Extinktionserhöhung im UV. Es kann angenommen werden, daß bei der Bildung der Nebeltröpfchen der L e n a r d - Effekt eine Rolle spielt. Aus der Oberfläche von Wasser herausgeschleuderte Tröpfchen sind bekanntlich negativ geladen. Als Träger dieser Ladung könnten die in der p_H -Verschiebung zur Geltung kommenden OH^- -Ionen fungieren. Doch soll diese Erscheinung nur als Nebenergebnis referiert werden. Sie ist jedenfalls in ähnlicher Weise bei der Vernebelung von Dichlorphenol-Indophenollösungen zu erwarten.

Da die beiden Absorptionsbanden von Metanilgelb durch die Vernebelung nicht verändert werden, können wir diese Vernebelung als Nullversuch für den Wasserentzug infolge Verdampfens der Nebeltröpfchen während des Versuches auswerten. Die in Fig. 23 gestrichelte Kurve ist die um den Betrag der während des Versuches eintretenden Parallelverschiebung wieder nach unten versetzte Kurve, soweit sie von der Kurve

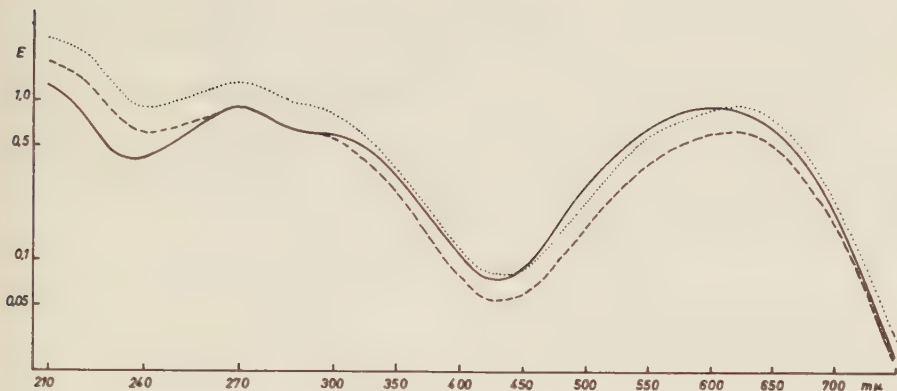


Fig.25: Dichlorphenol-Indophenol, Vernebelung. — unvernebelt, ... vernebelt, - - -vernebelt, Kurve parallel nach unten verschoben

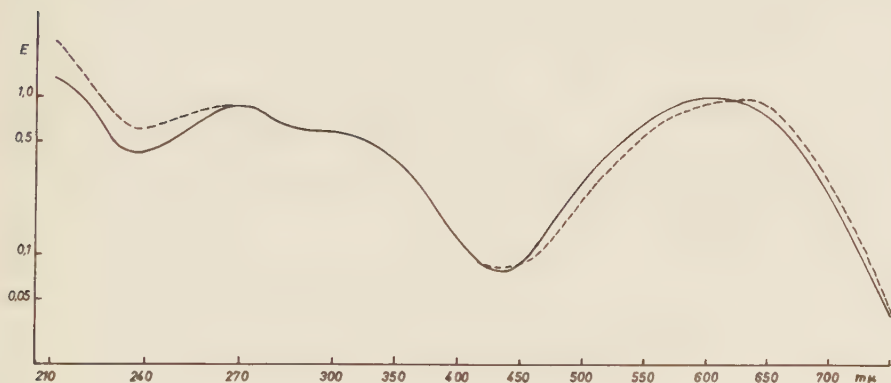


Fig.26: Dichlorphenol-Indophenollösung + NaOH. — ohne NaOH, - - - mit NaOH, p_H -Verschiebung + 1,8.

der unvernebelten Substanz abweicht. Jede unter den gleichen Versuchsbedingungen erhaltene Extinktionskurve eines anderen Farbstoffes muß, um das richtige Ergebnis anzuzeigen, eine gleich große Parallelverschiebung nach unten erfahren, wie der Abstand der beiden mit Metanilgelb gemessenen Kurven angibt.

B. Dichlorphenol-Indophenol

Wird diese Parallelverschiebung bei Dichlorphenol-Indophenol durchgeführt (Fig. 25), so ergibt sich folgendes Bild: Extinktionszunahme im UV zwischen 210 und 260 m μ , Bande bei 270 m μ unverändert, starker Abbau der im sichtbaren Bereich gelegenen Bande und gleichzeitig leichte Verschiebung des Maximums nach größeren Wellenlängen. Zum Vergleich wurde wiederum eine Dichlorphenol-Indophenol-Lösung mit Natronlauge versetzt (Fig. 26). Tatsächlich ergibt sich in Übereinstimmung mit den Ergebnissen bei Metanilgelb die gleiche Extinktionserhöhung im UV und darüber hinaus eine leichte Verschiebung der sichtbaren Bande wie bei Vernebelung.

Wichtig ist jedoch der starke Abbau der im sichtbaren Bereich gelegenen Bande. Bei ihm handelt es sich in der Tat um eine chemische Veränderung, welche nicht durch die Wirkung von Ultraschall-Kavitationen erklärt werden kann.

Daß die bei Vernebelung auftretende chemische Veränderung nicht den in den einzelnen Tropfen kurzzeitig sich ausbildenden, stehenden Wellen zugeschrieben werden darf, kann abgeschätzt werden auf Grund der Messungen, welche die Abhängigkeit der sonochemischen Wirkungen von Schallintensität und Beschallungsdauer aufzeigen. Es ist jedoch unnötig, diese Abschätzung durchzuführen, da die bei Vernebelung beobachtete chemische Veränderung sich qualitativ von der sonochemischen Wirkung im stehenden Schallwellenfeld unterscheidet. Bei dieser werden nämlich gleichzeitig beide Maxima der Extinktion abgebaut.

Damit dürfte erwiesen sein, daß chemische Wirkungen durch rasche Oberflächenbildung erzielt werden können, doch ist nicht die Gesamtheit der Oxydations- und Reduktionswirkungen des Ultraschalles durch diesen Effekt zu erklären.

C. Messung der Tröpfchengröße

Um die Größe der bei der Vernebelung gebildeten Flüssigkeitsoberfläche zu ermitteln, mußte die Größe der einzelnen Nebeltröpfchen gemessen werden. Diese Messung konnte mit einer im Balneologischen Institut der Universität München entwickelten Apparatur durchgeführt werden.

Um infolge des Verdampfens der Tröpfchen nicht falsche Größen zu messen, wurde die Messung bei verschiedenen

Konzentrationen von NaCl im vernebelten Wasser durchgeführt. Die Tröpfchen wurden in einem Trockenbehältnis restlos getrocknet, so daß nur das gelöste Salz übrig blieb.

Die in eine Fallkammer geleiteten Salzkristalle wurden bei Dunkelfeldbeleuchtung photographiert und die aus der Belichtungszeit ermittelten Fallgeschwindigkeiten nach dem S t o k e s schen Gesetz in den Durchmesser der als Kugeln idealisierten Kristalle umgerechnet.

Aus der bekannten Konzentration der vernebelten Lösung konnte dann auf die wahre Größe der Nebeltröpfchen zurückgeschlossen werden. Von den für die verschiedenen NaCl - Konzentrationen erhaltenen, wenig voneinander abweichenden Mittelwerten wurde auf die Konzentration der Farbstofflösungen extrapoliert. Es ergab sich ein mittlerer Nebeltröpfchenradius von 2μ . Aus diesem Wert läßt sich die gesamte, pro cm^3 vernebelter Lösung gebildete Oberfläche zu $1,4_5 \cdot 10^4 \frac{\text{cm}^2}{\text{cm}^3}$ errechnen.

Herrn Professor Dr.W.Gerlach möchte ich für Anregung und Förderung dieser Arbeit herzlich danken, ebenso Herrn Professor Dr.A.Faessler für Überlassen eines Arbeitsplatzes.

Zu danken habe ich auch der Firma Ultrakust-Gerätebau, Ruhmannsfelden/Ndb., die für vorliegende Arbeit ein Ultraschallgerät zur Verfügung stellte.

Mein Dank gilt ebenfalls Herrn Dipl.Phys. K. Dirnagl vom Balneologischen Institut der Universität München für wertvolle Diskussionen und Bereitstellung von Arbeitsgeräten.

München, 20. April 1960

I. Physikalisches Institut
der Universität

IX. Literaturhinweise

- 1) - 5) siehe Fußnoten im Text.
- 6) Nomoto, O. und S. Okui, The relation between the intensity and the action of ultrasonic waves.
Journ. phys. Soc. Japan 3 (1948) 47.
- 7) Miller, L.N., Chemical action of sound waves on aqueous solutions.
Transact. Farad. Soc. 46 (1950) 546.
- 8) Günther, P., Chemische Ultraschall-Wirkungen in Lösungen.
Angew.Chemie 63 (1951) 241.
- 9) Busnel, R.G., D. Picard und H. Bouzigues, Rapports entre la longueur d'onde et l'oxydation de l'iodure de potassium par les ultrasons.
Journ. chimie physique 50 (1953) 97.
- 10) Dognon, A. und Y. Simonot, Cavitation et réactions chimiques.
ebenda, 50 (1953) 94.
- 11) Rust, H.H., Untersuchungen zur Klärung chemischer Wirkungen des Ultraschalles.
Angew. Chemie 65 (1953) 249.
- 12) Weissler, A., The production of chemical changes with sound waves.
Journ. acoust. Soc. Amer. 25 (1953) 651.

- 13) Lindström, O., Physico-chemical aspects of chemically active ultrasonic cavitation in aqueous solutions. ebenda, 27 (1955) 654.
- 14) Fitzgerald, M.E., V. Griffing und J. Sullivan, Chemical effects of ultrasonics - "hot spot" chemistry. Journ. chemical physics 25 (1956) 926.
- 15) Prudhomme, R.O., Actions oxydantes des ultrasons sur l'eau en presance des gaz rares. Journ. chimie physique 54 (1957) 332.
- 16) Söllner, K., The mechanism of the formation of fogs by ultrasonic waves. Transact. Parad. Soc. 32 (1936) 1532.
- 17) Streibl, F., Über die Möglichkeit, Inhalationsnebel durch Ultraschall zu erzeugen. Der Ultraschall in der Medizin Bd. 1 Kongreßbericht der Erlanger Ultraschall-Tagung 1949, 103.

Mein Lebenslauf

Vieles ist von Bedeutung für das Leben eines Menschen, doch so wenig hat Anspruch, von Anderen bemerkt zu werden. Notgedrungen will ich versuchen, das so wenig Bemerkenswerte, doch für mich Entscheidende in meinem 30jährigen Leben zu schildern.

Als drittes Kind künstlerischer Eltern, des Architekten Georg Wilhelm Buchner und seiner Frau Else, am 21. Oktober 1929 in München geboren, wuchs ich in betont musischer Umgebung auf. Musik und die Erlernung mehrerer Instrumente waren ein wesentlicher Inhalt meiner frühen Jugendjahre, in deren Verlauf ich die Volksschule in München-Obermenzing und anschließend das humanistische Theresiengymnasium in München besuchte. Humanistische Ideale und Bestrebungen bestimmten von da an stark meinen Lebensweg: Aneignen einer möglichst vielseitigen Bildung, Versuche zu einer philosophischen Selbsterziehung, Schulung des Denkens, Studium fremder Sprachen und Völker. Daraus erwuchs ein Drang in die Ferne, der mich nach dem Abitur im Jahre 1949 zuerst zu dreisemestrigem Studium der Physik und der Kunstwissenschaften an die Universität der westfälischen Landeshauptstadt Münster verschlug. Die Wahl meines Hauptfaches Physik erfolgte nicht auf Grund einer außergewöhnlichen Begabung oder Vorliebe, sondern aus der Erkenntnis, daß die geistigen Auseinandersetzungen im 20. Jahrhundert vorwiegend auf dem Felde der Naturwissenschaften oder doch wenigstens mit ihren Denkmethoden ausgetragen werden. Mit dem vierten Semester bezog ich die Universität München, der ich bislang treu geblieben bin, nur unterbrochen von zahlreichen Kunstreisen in Deutschland, Österreich, der Schweiz, Italien und - mit nachhaltigstem Eindruck - in Griechenland. Die notwendige Finanzierung von Teilen des Studiums und der Reisen geschah durch Arbeiten auf dem Gebiet des Patentrechts, welches auch für meinen künftigen Beruf bestimmend wird.

München, 10.4.1960

Otto Buchner

